

PAT-NO: JP405241173A  
DOCUMENT-  
IDENTIFIER: JP 05241173 A  
TITLE: TRANSPARENT CONDUCTIVE ELECTRODE FOR LIQUID  
CRYSTAL DISPLAY  
PUBN-DATE: September 21, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YATABE, TOSHIAKI	
SUZUKI, MASAO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TEIJIN LTDN/A	

APPL-NO: JP04041310  
APPL-DATE: February 27, 1992

INT-CL (IPC): G02F001/1343 , G02F001/1333

US-CL-CURRENT: 349/139, 349/FOR.129

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an electrode for liquid crystal display excellent in electrode flatness which enables high-quality display by forming a solvent-resistant layer/ air permeation-resistant layer comprising metal nitride or metal oxide on at least one surface of a transparent sheet and then laminating a transparent conductive layer thereon.

CONSTITUTION: A solvent-resistant layer/air permeation-resistant layer comprising metal nitride or metal oxide is formed on at least one surface of a transparent sheet. This transparent sheet consists of a resin selected from polycarbonate resin, polyethersulfone resin, polyallylate resin, and amorphous polyolefin resin. Further, a transparent conductive layer is formed thereon. As for the metal nitride, nitrides of Al, Si, Ti, Ta, Zr, Nb, Mo, W, etc., are used, and nitrides of Al, Si or AlSi are preferable and SiN and AlSiN, nitrides of Si and AlSi, are more preferable. As for the metal oxide, oxides of Al, Si, Ti, Zr, Ta, etc., are preferable.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-241173

(43)公開日 平成5年(1993)9月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1343		9018-2K		
1/1333	5 0 0	9225-2K		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-41310

(22)出願日 平成4年(1992)2月27日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 谷田部 俊明

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人

株式会社東京研究センター内

(72)発明者 鈴木 将夫

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人

株式会社東京研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 透明導電性液晶表示用電極

(57)【要約】

【目的】 表示特性の高い、軽量の液晶素子を形成することを可能とする、液晶用表示電極の提供。

【構成】 光学的に等方性の有機樹脂シート上に、金属窒化物あるいは金属酸化物からなる耐溶剤層/耐透気性層が形成され、更にその上に透明導電性層が積層された液晶表示用電極。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂及びアモルファスポリオレフィン樹脂の中から選ばれた樹脂からなる透明シートの少くとも一方の面に金属窒化物あるいは金属酸化物からなる耐溶剤層／耐透気性層が形成され、更にその上に透明導電性層が積層されていることを特徴とする透明導電性液晶表示用電極。

【請求項2】 上記金属窒化物がAl、Si、及び／又はAlSiの窒化物である、請求項1記載の透明導電性

【請求項3】 上記金属窒化物層がスパッタリング等の薄膜形成法で2層以上積層されている、請求項1記載の透明導電性液晶表示用電極。

【請求項4】 透明シートの片面には有機材料からなる耐溶剤層／耐透気性層が形成され、もう一方の面に金属窒化物からなる耐溶剤層／耐透気性層と透明導電性層とが順次積層されている、請求項1記載の透明導電性液晶表示用電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はプラスチックを基板とした大型で軽量の液晶表示材料に関する。さらに詳しくは電極平坦性に優れた高品位の表示が可能な液晶表示用電極基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶表示用電極基板としては種々の理由からガラス材料が使われている。しかし軽量化の要求が高まるにつれ使用されるガラス基板も厚さが1mm以下となっており、工程上での破損等、また大型表示体になるにつれて使用中の破損、たわみによる表示の品位の低下等が改良の課題となる。

【0003】破損の可能性を低下させかつ軽量化させる手段として、ガラスを光学的に等方な有機材料のシートでおきかえる試みがなされている。この場合光学的に等方的な有機材料の水分透過性と酸素透過性を低減させるために、また液晶セル作成工程で使用される各種の有機溶媒に対する耐溶剤性を付与するために、また更に耐液晶材料性を付与するために、各種のバリエーションを有する有機材料を表面にコーティングし積層させる手段がとられている（例えば特開昭60-6982号）。

【0004】しかるにコーティング層を付与し更にその上に透明電極を積層して液晶用の表示電極を形成すると、コーティングに伴う表面性の乱れ（大きなうねり、微細なコーティングムラ）により電極表面の表面性が乱れ表示品位が低下するという問題があった。特に微細な表面性の均一さを要求するSTN表示においてはこの表面性のムラが液晶の均一な配向を妨害し、著しく表示品位を低下させるという問題点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる現状に鑑みなされたものである。すなわちコーティング等の表面性を乱す方法を用いずにバリエーションの高い表面層を形成し、表示品位に優れ、軽量で、割れないという液晶表示用電極を提供し、従来になかった優れた液晶表示パネルを作成することを可能とすべくなされたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上述の目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明の透明導電性液晶表示用電極は、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂及びアモルファスポリオレフィン樹脂の中から選ばれた樹脂からなる透明シートの少くとも一方の面に、金属窒化物あるいは金属酸化物からなる耐溶剤層／耐透気性層が形成され、更にその上に透明導電性層が積層されていることを特徴とするものであり、以下に詳しく説明する。

【0007】基板に用いられる樹脂からなる透明シートとしては光学的に等方性の高いシートであれば使用することが可能である。光学的等方性のめやすとしてはリターデーション値を用いて、例えば可視光の範囲（400～800nm）で30nm以下であることが好ましく、更に精密な表示を行う場合等は20nm以下であることが好ましい。使用される樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂及びアモルファスポリオレフィン樹脂が好ましく用いられる。

【0008】透明シートの成型法としては、加熱溶融押し出し成型、溶液キャスト成型等通常公知の方法で成型することができる。成型時には特に表面の均一性を保つように工夫を行うことが好ましく、購入する場合もそのようなものを選定するのがよい。使用される透明シートの厚さは任意ではあるが、液晶表示体としての視認性の観点からは2mm以下であり、表示体をフレキシブル表示体の応用に用いたい場合には500μm以下の厚さが好ましい。

【0009】また透明シートの表面性としては、液晶ディスプレイ用ガラスに準ずることが必要であり、例えばラフネス（Roughness）Raで20～30nm、フラットネス（Flatness）としてワープタイプ（Warp Type）は500μm以下、リップルタイプ（Ripple Type）としてはTN及び強誘電性液晶表示の場合0.2～0.3μm以下、STN表示の場合0.05μm以下であることが好ましい。

【0010】表面粗さの数値は測定法及び機器間差によって異なる場合が多いので、上記数字はあくまで目安である。

【0011】かかる透明シートの少くとも一方の面に形成される耐溶剤層／耐透気性層としては、金属の窒化物あるいは金属の酸化物が好ましく用いられる。かかる金属の窒化物あるいは金属の酸化物はCVD、スパッタリ

ング等の真空薄膜形成法が透明シートの表面性を乱すことなく形成できる方法として好ましい。一般に真空薄膜形成法は、有機塗料のコーティングに用いられる湿式コーティング法(wet coating)に比較して基板の表面を粗さない方法ではあるが、特にプラズマダメージを最少にしかつ表面に突起等の異常等の生じにくい薄膜形成条件を設定することが必要であり、製膜機器の条件に合せて最適化する必要がある。

【0012】金属の窒化物としてはAl、Si、Ti、Ta、Zr、Nb、Mo、W等が好ましいが、特に有機シートへの形成のし易さから、また透明性の点からAl、Si又はAlSiの窒化物が好ましく、特にSi及びAlSiの窒化物SiN及びAlSiNが最も好ましく用いられる。

【0013】金属の酸化物としてはAl、Si、Ti、Zr、Ta等の酸化物が好ましく用いられる。またこれらの金属の混合酸化物を用いることも勿論可能である。

【0014】これらの金属の窒化物あるいは金属の酸化物は、例えばスパッタリングの場合、使用する金属あるいは金属の窒化物又は金属の酸化物をターゲットとして、窒化物の場合ArとN<sub>2</sub>の混合ガスを酸化物の場合ArとO<sub>2</sub>の混合ガスを用いて高周波マグネトロンスパッタ法あるいは直流マグネトロンスパッタ法により形成することができる。

【0015】真空蒸着法、CVD等も用いることが可能であるが、薄膜の均一性の点からまた接着性の点から最適のプロセスを選択すれば良い。

【0016】かかる真空薄膜形成の前処理としてイオンボンバード処理、プラズマエッチング処理等の物理的手段を用いて基板を処理し接着性向上等を図ることもできるが、この場合も基板の透明シートの表面性をできるだけ乱さない条件設定が必要である。

【0017】また特にピンホール等の欠点が生じ易い場合には、金属窒化物層あるいは金属酸化物層を各々2回以上に分けたプロセスで製膜させることにより欠点を最小にできる。この場合窒化物/窒化物、酸化物/窒化物、酸化物/酸化物、窒化物/酸化物等の積層も可能である。

【0018】但しピンホール等の欠点はダスト及び汚染等の異物の混入に起因する場合が多いので、プロセスのクリーン化、静電気の除去、基板の洗浄等を充分に行うことによりこれを防ぐことも重要である。

【0019】金属窒化物層あるいは金属酸化物層の膜厚は、耐溶剤層/耐透気層の機能を満足させかつ干渉による着色が最小である範囲であることが好ましく、一般には10nmから200nmの範囲が好ましく用いられる。光学的な意味からは形成された薄膜の屈折率により干渉色のでる膜厚は異なるので、目的とする用途により膜厚の上限を設定することが必要である。

【0020】かかる耐溶剤層/耐透気層の上に透明導

電性層が積層されるが、透明導電性層としてはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SnO<sub>2</sub>、ZnO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の混合金属酸化物あるいはAu、Ag、Cuの金属薄膜及びそれらの合金薄膜を用いることができる。また例えば金属酸化物薄膜と金属薄膜あるいは合金薄膜との積層薄膜を用いることも可能である。

【0021】かかる透明導電性薄膜層はスパッタリング、真空蒸着等の真空薄膜形成法により公知の手段で形成することができる。

【0022】透明導電性薄膜層の表面抵抗値としては500Ω/□以下、好ましくは300Ω/□以下が用いられる。

【0023】上記の説明により透明シートの少くとも一方の面に金属窒化物あるいは金属酸化物からなる耐溶剤層/耐透気性層が形成され、更に透明導電性層が積層されたことを特徴とする透明導電性液晶表示用電極は明確になったものと信じる。

【0024】本発明においては、耐溶剤層/耐透気性層・透明導電性層が一方の面に形成されている場合、更に必要に応じて透明シートのもう一方の面に金属窒化物あるいは金属酸化物からなる耐溶剤層/耐透気性層のみを形成し、液晶表示電極の耐溶剤性/耐透気性を向上させ、表示体としての寿命を改善させることもできる。この場合上記上一方の面は表示電極の反対側になるために多少の表面性の乱れは許容されるので、有機樹脂等の湿式コーティング法(wet coating)を用いて有機樹脂層を形成することも可能であり、またバリエーションのある光学的等なフィルム状物を積層ラミネートすることも可能である。

【0025】用いられる結城樹脂としては、耐透気性樹脂としてその酸素透過率(ASTM D-1434-75に準じて測定)が30cc/24hr・m<sup>2</sup>・atm以下のものが好ましく、例えばアクリロニトリル成分、ビニルアルコール成分又はハロゲン化ビニリデン成分を50モル%以上含有する重合体が好適に用いられる。かかる耐透気性樹脂層としての厚みは1~50μmの範囲が特性の点から好ましい。また必要に応じて耐透気性樹脂層と基材の間に接着力を向上させる目的でアンダーコート層を付与することも可能である。

【0026】また表面硬度を向上させ耐溶剤性を向上させる意味から架橋性樹脂硬化物層を積層することもできる。かかる架橋性樹脂硬化物層として、フェノキシエーテル型架橋性樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、又はウレタン樹脂等から選ばれた架橋性樹脂を適宜用いることができる。

【0027】これらコーティングによる有機樹脂層は、基板の透明シートに耐溶剤性/耐透気性層を付与するのが目的で形成される。またこれらの有機樹脂層は透明電極が形成された面とは反対側の面に積層されるため、直接的に液晶ディスプレイに対し機能を有するものではない

5

いが、ディスプレイとして表示される状況をこの有機樹脂層を介して直視することとなるので、表示品位を維持する面からコーティングムラに起因する膜厚ムラ、コンタミネーションに起因する異物欠点、目視欠点が最小となるよう塗工プロセスを管理する必要がある。

【0028】また、液晶製造プロセスは静電気を極度にきらうため、静電防止剤等がかかる樹脂層に含有させることもできる。更にプロセスでのハンドリングを容易にするために、コロイダルシリカのような公知の滑剤を適宜添加することもできる。

【0029】

【透明導電性液晶表示用電極の用途】本発明の透明電極は、耐溶剤性/耐透気性に優れた表示体用電極として使用することができる。

【0030】液晶用途とすればTNタイプまた特に表面平滑性を要求するSTNタイプのみならず、高分子分散型液晶にも利用できる。

【0031】また本発明の電極を利用することにより、フレキシブルな表示体として非常に視認性の良好なパネルを作成することができ、曲面への貼り付け等も可能となる。

【0032】また、有機分散型エレクトロルミネッセンス表示体の電極としても利用が可能であり、それに限らず電界効果型表示体、電流注入型表示体としての応用も可能である。

【0033】表示体電極のみならずタッチパネル等の電極材料としても好適に応用が可能である。

【0034】次に実施例をあげて本発明を説明する。

【0035】

【実施例1】厚さ90 $\mu$ m、リターデーション値15nmのポリカーボネートフィルム（筒中プラスチック工業株式会社製）の両面にAlとSiの窒化物膜を形成した。

【0036】AlとSiの窒化物膜はAlSi合金（A

6

l/Si=30/70)をターゲット（高純度化学研究所株式会社製）としRFマグネトロンスパッタ装置を用いて、導入ガスAr/N<sub>2</sub>=6/4の混合ガスにより圧力2 $\times 10^{-3}$ Torrでの反応性スパッタにより形成した。

【0037】AlとSiの窒化物膜（以下AlSiN膜と称す）の膜厚は80nmであり屈折率は2.1の透明性の非常に良好な膜であった。

【0038】AlSiNを両面に形成したポリカーボネートフィルムの片面に、引き続いてITOからなる透明導電層を形成した。

【0039】ITOからなる透明導電層はITO（インジウム錫酸化物）のプレス成型品（充填率90%、三井金属鉱山株式会社製、In/Sn=9/1）をターゲットとしDCマグネトロンスパッタ法にて形成した。

【0040】導入ガスAr/O<sub>2</sub>=99/1の混合ガスにより圧力5 $\times 10^{-3}$ Torrでの反応性スパッタにより形成した。

【0041】得られたITOからなる透明導電層の膜厚は25nmであり、表面抵抗は160 $\Omega/\square$ であった。

【0042】得られた積層シートの透過率は550nmにおいて84%であった。

【0043】かかる透明シートの端面に溶媒が付着しないようにしてN-メチルピロリドンと $\gamma$ -ブチラクトンの2種の溶媒に30分間室温での浸漬テストを行ったが、目視される欠点の発生はなかった。また、得られた透明導電性液晶表示用電極の透湿度試験をカップ法で行い（JIS Z 0208準拠）、基板として用いたポリカーボネートフィルムの1/100以下の良好なバリア性を有していた。

【0044】更に表面粗さ計（ $\alpha$ -ステップ）及び微分干渉顕微鏡（ニコン社製）で表面状態をITO透明導電性層から観察したが、殆んどポリカーボネートフィルム原反の表面状態を維持していた。